

Hemicelulózy mladých vetvičiek vrby bielej (*Salix alba* L.) (II) Izolácia a charakterizácia hrubých frakcií hemicelulóz kôrovej časti

P. KOVÁČ, F. RENDOŠ

*Chemický ústav Slovenskej akadémie vied,
Bratislava*

Venované akademikovi Jozefovi Vašátkovi k 70. narodeninám

Vykonala sa frakcionácia polysacharidického podielu kôry vrbových vetvičiek postupnou extrakciou holocelulózy roztokmi: 2,5 %-ný NH_4OH , 4,5 %-ný NaOH , 8 %-ný NaOH s prídavkom 4 % H_3BO_3 a 0,05 N-HCl. Získali sa kvalitatívne rozdielne frakcie hemicelulóz. V ich hydrolyzátoch sa sledovalo kvantitatívne zastúpenie monosacharidov.

V množstve pôvodných prác, ktoré sa zaoberajú chémiou dreva, je iba relatívne málo takých, ktoré sa venujú výskumu polysacharidov kôry. Polysacharidický podiel kôry pozostáva z celulózy a hemicelulóz, pričom podobne ako u dreva kôra listnatých drevín obsahuje viac pentózanov než kôra ihličnatých drev [1].

Predložená práca sa zapodieva frakcionáciou hemicelulóz kôry mladých vetvičiek vrby bielej metódou postupnej extrakcie holocelulózy rozličnými chemikáliami.

Experimentálna časť

Postup prípravy jednotlivých frakcií hemicelulóz z holocelulózy kôry bol rovnaký ako frakcionácia drevnej holocelulózy a podrobne sa opisuje v práci [2].

Analýza pôvodnej kôry je uvedená v tab. 1 a analýza holocelulózy v tab. 2.

Extrakciou holocelulózy 2,5 %-ným NH_4OH a zrážaním extraktu etylalkoholom sa získala frakcia hemicelulóz KA.

Nasledujúcou extrakciou holocelulózy 4,5 %-ným NaOH a zrážaním extraktu etylalkoholom sa získali hemicelulózy KH1. Ďalšou extrakciou holocelulózy roztokom, ktorý

Tabuľka 1

Analýza kôry vrbových prútikov

Zložka	% na absolútne suchú kôru
popol	6,86
BA extrakt	8,5
extrakt 15 % etylalkoholom	10,8
OCH_3 v kôre	1,87
lignín v kôre	19,7
OCH_3 v ligníne z kôry	2,5
dusík	3,0
holocelulóza	62,7

obsahoval 8 % NaOH a 4 % H_3BO_3 , získala sa frakcia hemicelulóz KH2, ktorá sa rozdelila na časť vo vode nerozpustnú (KH2/1) a na časť vo vode rozpustnú (KH2/2).

Poslednou extrakciou holocelulózy s 0,05 N-HCl a vyvrážením extraktu etylalkoholom sa získali hemicelulózy KH3.

Analýza jednotlivých frakcií hemicelulózy je uvedená v tab. 3.

Po kyslej extrakcii sa získala snehobiela celulóza, ktorá obsahovala 2,98 % popola, 0,64 % lignínu, stopy dusíka a 0,436 % skupín OCH_3 . V jej hydrolyzáte sa zistil pomer D-glukózy ku D-xyulóze 17 : 1 popri stopách D-manózy a D-galaktózy. Hydrolyzáat obsahoval i kyselinu D-galakturónovú.

Výsledky a diskusia

Kôra vřbových vetvičiek sa čo do chemického zloženia značne líši od drevnej časti [2] a obsahuje 62,7 % polysacharidického podielu. Obsah lignínu v kôre vřbových vetvičiek je len o málo nižší než v dreve. Treba však poznamenať, že konvenčné metódy stanovenia lignínu v kôre dávajú skreslené výsledky [1]. Vyplýva to aj z porovnania obsahu skupín OCH_3 v dreve a v drevnej holocelulóze [2] s obsahom skupín OCH_3 v kôre a v kôrovej holocelulóze. V prípade drevnej časti vřbových vetvičiek (obsah skupín OCH_3 5,04 %) mala deligni-

Tabuľka 2

Analýza holocelulózy pripravenej z kôry vřbových vetvičiek

Zložka	% na absolútne suchú holocelulózu
popol	3,77
lignín*	8,84
celulóza	47,3
OCH_3	1,53
dusík	2,2
amoniakálny extrakt**	12,7
frakcia hemicelulózy KA***	5,2
extrakt 4,5 %-ným NaOH**	27,0
frakcia hemicelulózy KH1***	16,2
extrakt 8 %-ným NaOH s prídavkom 4 % H_3BO_3 **	10,9
frakcia hemicelulózy KH2***	9,4
frakcia KH2/1***	4,2
frakcia KH2/2***	5,2
extrakt s 0,05 N-HCl**	2,1
frakcia hemicelulózy KH3***	1,7
celkove vyextrahované**	52,7
hemicelulózy vyvrážené etylalkoholom	32,5

Vysvetlivky k tab. 2:

* Zvyšok, ktorý sa vážil ako „lignín“, bol oveľa svetlejší, než bývajú lignínové preparáty. Vhodnejšie by preto bolo nazvať tento podiel ako „nehydrolyzovateľný zvyšok“.

** Počítané z úbytku na váhe holocelulózy.

*** Počítané vážením izolovanej frakcie.

Tabuľka 3

Analýza extraktov kôry vrbových vetvičiek (vyjadrené v %, na absolútne suchý extrakt)

Vzorka	Popol	Lignín	OCH ₃	Dusík	$[\alpha]_D^{24}$	Molárny pomer monosacharidov v hydrolyzáte	Kyslé sacharidy
KV	27,26	3,58				Glc : Ara : Xyl : Gal = 3 : 1 : 1 : 0,8 stopy Man a Rha	stopy GalUA GalUA; 4-O-MeGlcUA-Xyl; GlcUA-Xyl
KA	7,07	5,46	9,97	4,51		Xyl : Gal : Ara : Glc = 6 : 0 : 6 : 1 stopy Rha	4-O-MeGlcUA-Xyl; GalUA; stopy
KH1	0,23	1,46	1,30	stopy	-47°	Xyl : Glc : Gal : Ara = 15 : 1 : 1 : 1 stopy Rha	4-O-MeGlcUA 4-O-MeGlcUA
KH2/1	0,49	0,16	0,70	stopy	-14,8°	Xyl : Glc : Gal : Man : Ara = = 6 : 2 : 1 : 1 : 1, stopy Rha	4-O-MeGlcUA-Xyl; stopy GalUA; 4-O-MeGlcUA
KH2/2	2,74	0,07	0,39	stopy	+16,6°	Glc : Gal : Man : Xyl : Ara = = 2 : 1 : 1 : 1 : 1; stopy Rha	GalUA; stopy 4-O-MeGlcUA-Xyl
KH3	1,01	0,48	0,53	stopy		Gal : Glc : Ara : Rha : Xyl = = 18 : 4 : 3 : 2 : 1	GalUA

fikácia za následok adekvátnej pokles skupín OCH₃ (obsah skupín OCH₃ v holocelulóze 2,51 %). na rozdiel od toho delignifikáciou kôry obsah skupín OCH₃ v holocelulóze poklesol iba nepatrne (z 1,87 % na 1,53 %). Tzv. „lignín“, ktorý sme izolovali z kôry, má svetlohnedé sfarbenie a obsahuje iba 2,5 % skupín OCH₃, kým lignín izolovaný z dreva vrbových vetvičiek až 17,5 % skupín OCH₃.

Celkové množstvo látok, ktoré sa v priebehu frakčnej extrakcie odstránilo z holocelulózy, je 52,7 %. Množstvo hemicelulózy, ktoré sa etylalkoholom vyzrážalo z jednotlivých extraktov, je 32,5 %. Porovnaním s rovnakými údajmi, ktoré sa získali pri holocelulóze z dreva [2], vidieť značný rozdiel v množstve jednotlivých extraktov (tab. 2). Najmarkantnejší je pritom rozdiel v kvantite a kvalite amoniakálneho extraktu. V hydrolyzáte frakcie hemicelulózy KA sa nachádza v rovnakom molárnom zastúpení D-xylóza, L-arabínóza a D-galaktóza (tab. 3). V menšom množstve je prítomná D-glukóza a v stopách L-ramnóza.

Sacharidické zloženie hydrolyzáty hemicelulózy KH1 (tab. 3) poukazuje na to, že hlavnú časť polysacharidov tejto frakcie tvoria xylány.

Alkalická extrakcia v prítomnosti kyseliny boritej sa uskutočnila za účelom získania polysacharidov bohatých na manózu [3].

Získala sa zmes polysacharidov, ktorú sa podľa rozpustnosti vo vode podarilo rozdeliť na dve časti. V nerozpustnej časti prevláda glukuronoxylán, ktorý sa nevyextrahoval pri predchádzajúcej extrakcii; rozpustná časť je bohatá na hexózy. Aj zloženie kyslých sacharidov je kvantitatívne rozdielne. Hydrolyzát frakcie KH2/1 obsahuje veľa 4-*O*-metylglukuronozylxylózy, kým hydrolyzát frakcie KH2/2 iba stopy 4-*O*-metylglukuronozylxylózy, avšak značné množstvo kyseliny *D*-galakturónovej (tab. 3). V oboch častiach tejto frakcie hemicelulóz sa nachádza značné množstvo glukózy. Je známe [3], že glukomanánové frakcie hemicelulóz, ktoré sa získajú alkalickou extrakciou, bývajú často znečistené β glukánmi, ktoré sú pravdepodobne degradovanou celulózu. Prítomnosti polysacharidu s β -glykozidickými väzbami nasvedčuje nízka záporná optická otáčavosť hemicelulóz KH2/1, resp. kladná optická otáčavosť hemicelulóz KH2/2 [4].

Hemicelulózy, ktoré sa získali extrakciou holocelulózy s 0,05 *N*-HCl (KH3), dávajú po hydrolyze najmä *D*-galaktózu. Je zaujímavé, že v tejto frakcii hemicelulóz sa nezistila *D*-manóza, hoci v „celulóze“ sa *D*-manóza identifikovala.

Ak porovnáme sacharidické zloženie jednotlivých frakcií hemicelulóz izolovaných z kôry s hemicelulózami, ktoré sme izolovali z dreva, vidieť, že hemicelulózy kôry obsahujú oveľa viac *L*-arabínózy a *D*-galaktózy než hemicelulózy izolované z dreva.

Čo sa týka kyslých zložiek hydrolyzátov jednotlivých frakcií hemicelulóz, výsledky chromatografie overené redukciou s LiAlH_4 ukazujú, že v nich prevláda kyselina *D*-galakturónová popri 4-*O*-metylglukuronozylxylóze.

Sledovanie homogenity voľnou elektroforézou za podmienok, ktoré sme uviedli v práci [2], poukazuje na to, že jednotlivé frakcie hemicelulóz, i keď sa pripravili frakčnou extrakciou, nie sú homogénne.

Záver

Z rozboru jednotlivých extraktov holocelulózy kôry vidieť, že hemicelulózy kôry sa značne líšia od hemicelulóz dreva [2]. Zatiaľ čo v hemicelulózach dreva prevláda 4-*O*-metylglukuronoxylán, necelulóзовý polysacharidický podiel kôry predstavuje pestrejšiu zmes polysacharidov s vysokým obsahom *L*-arabínózy, *D*-glukózy a *D*-galaktózy. Presné určenie štruktúrneho typu jednotlivých frakcií hemicelulóz bude možné urobiť až po kompletnom štruktúrál-
nom výskume.

ГЕМИЦЕЛЛЮЛОЗЫ МОЛОДЫХ ВЕТОЧЕК ВЕТЛИ (*Salix alba* L.) (II)
ИЗОЛЯЦИЯ И ХАРАКТЕРИСТИКА ГРУБЫХ ФРАКЦИЙ ГЕМИЦЕЛЛЮЛОЗ
ЧАСТЕЙ КОРЫ

И. Ковач, Ф. Рендош

Химический институт Словацкой академии наук,
Братислава

Было проведено фракционирование полисахаридической части коры вербовых веточек последовательной экстракцией гемицеллюлоз растворами: 2,5 %-ной NH_4OH ; 4,5 %-ной NaOH ; 8 %-ной NaOH с прибавкой 4 % H_3BO_3 и наконец 0,05 н- HCl . Получились качественно довольно различающиеся фракции гемицеллюлоз. В их гидролизатах было испытано количественное содержание моносахаридов.

Preložil M. Fedoroňko

HEMICELULOSEN JUNGER ÄSTCHEN
DER SILBERWEIDE (*Salix alba* L.) (II)
ISOLIERUNG UND CHARAKTERISIERUNG DER GROBEN FRAKTIONEN
VON HEMICELULOSEN DES RINDENTEILS

P. Kováč, F. Rendoš

Chemisches Institut der Slowakischen Akademie der Wissenschaften,
Bratislava

Es wurde die Fraktionierung des Polysaccharidanteils der Rinde von Weidenästchen durch eine nach und nach erfolgende Extraktion der Holocellulose unter Verwendung folgender Lösungen durchgeführt: 2,5 %iges NH_4OH ; 4,5 %iges NaOH ; 8 %iges NaOH mit einem Zusatz von 4 % H_3BO_3 , und schließlich 0,05 n- HCl . Man erhielt qualitativ erheblich unterschiedliche Fraktionen von Hemicellulosen. In deren Hydrolysaten wurde die quantitative Vertretung von Monosacchariden untersucht.

Preložil K. Ullrich

LITERATÚRA

1. Browning B. L., *The Chemistry of Wood*. Interscience Publishers, New York 1963.
2. Kováč P., Rendoš F., *Chem. zvesti* **20**, 862 (1966).
3. Aspinall G. O., *Advances Carbohydrate Chemistry* **14**, 452 (1959).
4. Marchessault R. H., Holava H., Timell T. E., *Can. J. Chem.* **41**, 1612 (1963).

Do redakcie došlo 8. 3. 1966
V revidovanej podobe 8. 8. 1966

Adresa autorov:

*Ing. Pavol Kováč, Ing. František Rendoš, CSc., Chemický ústav SAV, Bratislava,
Dúbravská cesta.*